



REC'D 08 OCT 2004

WIPO

PCT

EP04/7184

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION****COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 17 MARS 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

**SIEGE**

26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE  
26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété Intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2




Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 • II / 210502

<b>18 JUIL 2003</b> REMISE DES PIÈCES DATE <b>69 INPI LYON</b> LIEU <b>0308847</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>18 JUIL. 2003</b>		<b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Anne-Claire HONORE KODAK INDUSTRIE Département Brevets CRT - Zone Industrielle 71102 CHALON-SUR-SAONE Cédex	
Vos références pour ce dossier (facultatif) 85717			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input checked="" type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2</b> NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
<b>3</b> TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) MATERIAU DESTINE A LA FORMATION D'IMAGES PAR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE			
<b>4</b> DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5</b> DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		EASTMAN KODAK COMPANY	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	343 State Street	
	Code postal et ville	_____ ROCHESTER, New York 14650-2201	
	Pays	Etats-Unis d'Amérique	
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
		<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page

REMISE EN SPÉCIES DATE <b>12 JUIL 2003</b> LIEU <b>69 INPI LYON</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI <b>0308847</b>		Réservé à l'INPI
<b>6 MANDATAIRE</b> (à remplir)		
Nom		HONORE
Prénom		Anne-Claire
Cabinet ou Société		KODAK INDUSTRIE
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		PG 9121
Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle
	Code postal et ville	71102 CHALON-SUR-SAONE Cédex
	Pays	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)		03 85 99 71 43
N° de télécopie (facultatif)		03 85 99 10 11
Adresse électronique (facultatif)		
<b>7 INVENTEUR (S)</b> Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques		
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'Inventeur(s)
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b> Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG <input type="text"/>
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences
Le support électronique de données est joint <input type="checkbox"/> La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe <input type="checkbox"/>		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Anne-Claire HONORE - Mandataire		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 

## MATERIAU DESTINE A LA FORMATION D'IMAGES PAR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE

La présente invention concerne un matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre.

5 La photographie numérique est en plein essor depuis quelques années, le grand public disposant désormais d'appareils photographiques numériques performants et au coût raisonnable. On recherche donc à pouvoir réaliser des tirages photographiques à partir d'un simple ordinateur et de son imprimante, avec la meilleure qualité possible.

10 De nombreuses imprimantes, en particulier celles liées à la bureautique personnelle, utilisent la technique d'impression par jet d'encre. Il existe deux grandes familles de techniques d'impression par jet d'encre : le jet continu et la goutte à la demande.

Le jet continu est le système le plus simple. On force l'encre sous  
15 pression ( $3 \cdot 10^5$  Pa) à passer à travers une ou plusieurs buses de sorte que l'encre se transforme en un flux de gouttelettes. Afin d'obtenir des tailles et des espaces entre gouttes les plus réguliers possibles, on envoie des impulsions de pression régulières au moyen par exemple d'un cristal piézo-électrique en contact avec l'encre alimenté en courant alternatif haute fréquence (jusqu'à 1 MHz). Pour que  
20 l'on puisse imprimer un message à l'aide d'une buse unique, il faut que chaque goutte soit contrôlée et dirigée individuellement. Pour cela, on utilise l'électrostatique : on place une électrode autour du jet d'encre à l'endroit où les gouttes se forment. Le jet se charge par induction et chaque goutte porte désormais une charge dont la valeur dépend de la tension appliquée. Les gouttes passent  
25 ensuite entre deux plaques déflectrices chargées de signe opposé et suivent alors une direction donnée, l'amplitude du mouvement étant proportionnelle à la charge portée par chacune d'entre elles. Pour empêcher les autres gouttes d'atteindre le papier, on les laisse non chargées : ainsi, au lieu de se diriger vers le support elles continuent leur chemin sans être déviées et vont directement dans un réceptacle.  
30 L'encre est alors filtrée et peut être réutilisée.

L'autre catégorie d'imprimante à jet d'encre est la goutte à la demande ("drop-on-demand DOD). Elle constitue la base des imprimantes jet d'encre utilisées en bureautique. Avec cette méthode, la pression dans le bac à encre n'est pas maintenue constante mais est appliquée quand un caractère doit être

5 formé. Dans un système largement répandu on trouve une rangée de 12 buses ouvertes, chacune d'entre elles étant activée par un cristal piézo-électrique. On donne à l'encre contenue dans la tête une impulsion : l'élément piézo est contracté par une tension électrique, qui provoque une diminution de volume, entraînant l'expulsion de la goutte par la buse. Quand l'élément reprend sa forme initiale, il

10 pompe dans le réservoir l'encre nécessaire pour de nouvelles impressions. La rangée de buses est ainsi utilisée pour générer une matrice colonne, de sorte qu'aucune déflexion de goutte n'est nécessaire. Une variation de ce système consiste à remplacer les cristaux piézo-électriques par de petits éléments chauffants derrière chaque buse. Les gouttes sont éjectées à la suite de la formation

15 de bulles de vapeur de solvant. L'augmentation de volume permet l'expulsion de la goutte. Enfin, il existe un système de jet d'encre à impulsion dans lequel l'encre est solide à température ambiante. La tête d'impression doit donc être chauffée pour que l'encre se liquéfie et puisse imprimer. Ceci permet un séchage rapide sur une gamme plus large de produits que les systèmes conventionnels.

20 Il existe à l'heure actuelle de nouvelles imprimantes "jet d'encre" capables de produire des images photographiques d'excellente qualité. Toutefois, elles ne peuvent pas fournir de bonnes épreuves si on utilise un papier d'impression de qualité médiocre. Le choix du papier d'impression est primordial pour la qualité d'image obtenue. Le papier d'impression doit réunir les propriétés

25 suivantes: une image imprimée de grande qualité, un séchage rapide lors de l'impression, une bonne tenue des couleurs de l'image dans le temps, un aspect lisse et brillant.

Le papier d'impression est d'une manière générale constitué d'un support revêtu d'une ou plusieurs couches en fonction des propriétés recherchées.

30 Il est possible par exemple d'appliquer sur un support une couche de primaire d'accrochage, une couche absorbante, une couche de fixation de l'encre et une

couche protectrice ou une couche de surface pour assurer la brillance du matériau. La couche absorbante absorbe la partie liquide de la composition d'encre aqueuse après création de l'image. L'élimination du liquide réduit le risque de migration de l'encre en surface. La couche de fixation de l'encre évite toute déperdition de

5 l'encre dans les fibres de la base papier de manière à obtenir une bonne saturation des couleurs tout en évitant un excès d'encre qui favoriserait l'augmentation de la taille des points d'impression et diminuerait la qualité de l'image. La couche absorbante et la couche de fixation peuvent constituer une seule couche réceptrice d'encre assurant les deux fonctions. La couche protectrice est conçue de manière à

10 assurer une protection contre les empreintes digitales et les traces de pression des rouleaux d'insertion des imprimantes. La couche réceptrice d'encre comprend habituellement un liant, un agent receveur et divers additifs. Le but de l'agent receveur est de fixer les colorants dans le papier d'impression. Les receveurs inorganiques les plus connus sont la silice colloïdale ou encore la boehmite. Par

15 exemple, les demandes de brevet européen EP-A-976 571 et EP-A-1 162 076 décrivent des matériaux pour l'impression par jet d'encre dans lesquels la couche réceptrice d'encre contient comme receveurs inorganiques du Ludox™ CL (silice colloïdale) commercialisé par Grace Corporation ou du Dispal™ (boehmite colloïdale) commercialisé par Sasol. Cependant, les papiers d'impression

20 comportant une couche réceptrice d'encre contenant de tels receveurs inorganiques peuvent présenter une mauvaise stabilité d'image au cours du temps qui se manifeste par une perte de densité des couleurs.

Pour répondre aux nouveaux besoins du marché en terme de qualité photographique, de vitesse d'impression et de stabilité des couleurs, il est

25 nécessaire de proposer un nouveau matériau destiné à l'impression par jet d'encre présentant les propriétés telles que définies ci-dessus et plus particulièrement une bonne tenue des couleurs de l'image dans le temps ainsi qu'un aspect brillant.

Dans ce but, le nouveau matériau selon la présente invention, destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre, comprend un

30 support et au moins une couche réceptrice d'encre comprenant au moins un liant

hydrosoluble et au moins un polymère d'aluminosilicate susceptible d'être obtenu selon un procédé de préparation qui comprend les étapes suivantes:

- 5 a) on traite un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, avec un alcali aqueux, en présence de groupes silanol, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6 et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3;
- 10 b) on agite le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate; et
- 15 c) on élimine du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b),

ledit matériau étant caractérisé en ce que la couche réceptrice d'encre comprend également des charges inorganiques. Ces charges inorganiques sont à base d'oxyde métallique ou d'hydroxyde métallique. Elles peuvent être à base d'alumine, de silice, de titane, de zirconium, ou de leurs mélanges, telles que les boehmites, les aluminates calcinés, les silices colloïdales, les silices calcinées, les silicates de calcium, les silicates de magnésium, les zéolites, le kaolin, la bentonite, le dioxyde de silicium, et le dioxyde de titane. Les charges inorganiques utilisées peuvent être également à base de carbonates de calcium, ou de carbonates de baryum.

Dans toute la présente description, l'expression "fonction hydrolysable" désigne un substituant éliminé par hydrolyse au cours du procédé et en particulier à l'occasion du traitement avec l'alcali aqueux. Dans ce qui suit, l'expression "alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium non modifié" ou "précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié" désigne respectivement un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne

comportant que des fonctions hydrolysables. D'une manière plus générale, un composé "non modifié" est un composé qui ne comporte que des substituants hydrolysables.

5 L'ajout de charges inorganiques dans le matériau selon l'invention permet de réduire la quantité de polymère d'aluminosilicate utilisée dans la couche réceptrice, tout en obtenant un matériau présentant une tenue des couleurs dans le temps ainsi qu'un aspect brillant améliorés par rapport à des matériaux pour l'impression par jet d'encre existant sur le marché.

10 D'autres caractéristiques apparaîtront à la lecture de la description qui suit, faite en référence aux dessins dans lesquels :

les figures 1 à 3 représentent le pourcentage de perte de densité des couleurs et la brillance pour différents matériaux comparatifs et selon la présente invention, exposés à l'ozone.

15 Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre selon la présente invention comprend tout d'abord un support. Ce support est choisi en fonction de l'utilisation souhaitée. Il peut être un film thermoplastique transparent ou opaque, en particulier un film à base de polyester; dérivés de cellulose, tels que ester de cellulose, triacétate de cellulose, diacétate de cellulose; polyacrylates; polyimides; polyamides; polycarbonates; polystyrènes; polyoléfines; 20 polysulfones; polyétherimides; polymères vinyliques tels que le polychlorure de vinyle; et leurs mélanges. Le support utilisé dans l'invention peut également être en papier, dont les deux faces peuvent être éventuellement recouvertes d'une couche de polyéthylène. Lorsque le support constitué de pâte de papier est enduit sur ses deux faces de polyéthylène, il est appelé Resin Coated Paper (RC Paper) et 25 est commercialisé sous différentes marques. Ce type de support est particulièrement préféré pour constituer un matériau destiné à l'impression à jet d'encre. La face du support qui est utilisée peut être revêtue d'une très fine couche de gélatine ou d'une autre composition afin d'assurer l'adhésion de la première couche sur le support. Pour améliorer l'adhérence de la couche réceptrice d'encre 30 sur le support, la surface du support peut également avoir été soumise à un



traitement préliminaire par décharge Corona avant d'appliquer la couche réceptrice d'encre.

Le matériau selon l'invention comprend ensuite au moins une couche réceptrice d'encre comprenant au moins un liant hydrosoluble. Ledit liant hydrosoluble peut être un polymère hydrophile tel que le polyvinyl alcool, le poly(vinyl pyrrolidone), la gélatine, les éthers de cellulose, les poly(oxazolines), poly(vinylacétamides), poly(acétate de vinyl/vinyl alcool) partiellement hydrolysés, poly(acide acrylique), poly(acrylamide), les polyesters et polystyrènes sulfonés ou phosphatés, la caséine, zéine, albumine, chitine, dextrane, pectine, dérivés du collagène, agar-agar, guar, carraghenane, tragacanth, xanthane et autres. De préférence, on utilise de la gélatine ou le polyvinyl alcool. La gélatine est celle utilisée traditionnellement dans le domaine photographique. Une telle gélatine est décrite dans Research Disclosure Septembre 1994, n°36544, part IIA. *Research Disclosure* est une publication de Kenneth Mason Publications Ltd., Dudley House, 12 North Street, Emsworth, Hampshire PO10 7DQ Grande-Bretagne. La gélatine peut être obtenue chez SKW et le polyvinyl alcool chez Nippon Gohsei, ou chez Air Product sous le nom de Airvol® 130.

La couche réceptrice d'encre comprend, comme agent receveur, au moins un polymère d'aluminosilicate susceptible d'être obtenu selon un procédé de préparation qui comprend les étapes suivantes:

- a) on traite un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, avec un alcali aqueux, en présence de groupes silanol, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6 et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3;
- b) on agite le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate; et

- c) on élimine du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b).

Ce polymère d'aluminosilicate, décrit dans la demande de brevet français FR 02/9085, permet de réaliser des matériaux pour l'impression par jet d'encre  
5 présentant de très bonnes propriétés de brillance et de stabilité d'image.

Selon un mode de réalisation, le précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié peut être formé in situ en mélangeant en milieu aqueux (i) un composé choisi dans le groupe constitué par les sels d'aluminium, les alcoxydes d'aluminium et les halogénoalcoxydes d'aluminium et (ii) au moins un composé  
10 choisi dans le groupe constitué par les alcoxydes et les chloroalcoxydes de silicium non modifiés. Le radical alcoxyde du composé d'aluminium ou du composé de silicium non modifié contient de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, tel que méthoxyde, éthoxyde, n-propoxyde, i-propoxyde.

De préférence, on utilise un sel d'aluminium, tel qu'un halogénure  
15 (par exemple chlorure ou bromure), un perhalogénate, un sulfate, un nitrate, un phosphate ou un carboxylate, et au moins un alcoxyde de silicium non modifié, tel que l'orthosilicate de tétraméthyle ou de tétraéthyle.

On peut utiliser un seul alcoxyde de silicium non modifié ou un mélange d'alcoxydes de silicium non modifiés, ou un seul chloroalcoxyde de  
20 silicium non modifié ou un mélange de chloroalcoxydes de silicium non modifiés, ou un mélange d'alcoxydes et de chloroalcoxydes de silicium non modifiés.

De préférence, on utilise un halogénure d'aluminium, tel que le chlorure, et un alcoxyde de silicium non modifié. Dans la pratique, le mélange est effectué à température ordinaire entre 15°C et 35°C, de préférence entre 20°C et  
25 25°C, en ajoutant l'alcoxyde de silicium, pur ou dilué dans un co-solvant tel qu'un alcool, au sel d'aluminium en solution aqueuse, sous agitation, jusqu'à obtenir un mélange limpide et homogène. On obtient ainsi un précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié. Le temps d'agitation varie entre 10 et 180 minutes, et est de préférence égal à 120 minutes.

30 Selon l'étape a) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention, le précurseur ou un alcoxyde

mixte d'aluminium et de silicium non modifié est ensuite mis en contact avec un alcali aqueux, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6, et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3. Avantagusement, la concentration en  
5 aluminium est comprise entre  $1,5 \times 10^{-2}$  et 0,3 mol/l et de manière encore plus préférée entre  $4,4 \times 10^{-2}$  et 0,3 mol/l. De préférence, le rapport Al/Si molaire est compris entre 1 et 2.

De préférence, on utilise une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, de potassium ou de lithium, d'une concentration comprise 0,5M et 3M, et  
10 de préférence égale à 3M. L'alcali peut également se trouver sous forme d'une solution hydroalcoolique.

L'alcali est ajouté au précurseur ou à l'alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium non modifié à une vitesse de préférence comprise entre 50 et 650 mmoles/heure.

15 L'addition de l'alcali lors de l'étape a) s'effectue en présence de groupes silanol. Ces groupes peuvent être fournis par des particules ou des billes de verre ou de silice (laine de verre), qui présentent des groupes hydroxy superficiels. Lorsque le volume de liquide à traiter devient important, il peut être souhaitable d'augmenter la quantité de billes. Le diamètre des billes peut être  
20 compris entre 0,2 et 5 mm et de préférence entre 1 et 3 mm. Pour simplifier la mise en oeuvre du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention, la préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium peut également s'effectuer en présence de groupes silanol, par exemple en faisant circuler le mélange sur un lit de billes de verre.

25 Après l'ajout de l'alcali, l'étape b) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention consiste à agiter le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former ledit polymère d'aluminosilicate.

30 Ensuite, l'étape c) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention consiste à éliminer du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b), tels que les ions

résiduels provenant essentiellement de l'alcali utilisé lors de l'étape a).

L'élimination des ions résiduels peut s'effectuer par lavage par sédimentations successives ou par diafiltration. Le polymère d'aluminosilicate résultant de l'étape c) peut ensuite être concentré par centrifugation ou par nanofiltration.

5 Dans un premier mode de mise en œuvre du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention, on ajoute lors de l'étape a) une quantité d'alcali de manière à avoir un rapport molaire alcali/Al sensiblement égal à 2,3. Le pH est dans ce cas maintenu entre 4 et 5, et de préférence entre 4,2 et 4,3. On applique ensuite l'étape b) telle que décrite ci-  
10 dessus. On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention sous forme de dispersion. L'étape c) pour éliminer les ions résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, suivie d'une concentration par nanofiltration.

Dans un deuxième mode de mise en œuvre du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention, on  
15 ajoute lors de l'étape a) une quantité d'alcali de manière à avoir un rapport molaire alcali/Al sensiblement égal à 3. On applique ensuite l'étape b) telle que décrite ci-dessus. On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention sous forme de suspension. L'étape c) pour éliminer les ions résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, suivie d'une concentration par nanofiltration,  
20 le polymère d'aluminosilicate ayant été au préalable redispersé par ajout d'acide, tel que l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique ou un mélange des deux.

Dans un troisième mode de mise en œuvre, le procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention comprend une étape d) supplémentaire, après l'étape b) et avant l'étape c). Ladite  
25 étape d) consiste à ajouter en quelques minutes une quantité supplémentaire d'alcali aqueux pour atteindre le rapport molaire alcali/Al égal à 3 si ce rapport n'a pas déjà été atteint au cours de l'étape a). On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention sous forme de suspension. L'étape c) pour éliminer les ions résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration,  
30 suivie d'une concentration par nanofiltration, le polymère d'aluminosilicate ayant été au préalable redispersé par ajout d'acide chlorhydrique. L'étape c) peut

également s'effectuer par lavage à l'eau osmosée par sédimentations successives, suivie d'une concentration par centrifugation.

Le polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention résultant de l'étape c) suivie d'une concentration, se présente sous la forme d'un gel physique. Le rapport molaire Al/Si est compris entre 1 et 3,6. Une lyophilisation subséquente permet d'obtenir le polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention sous forme de poudre. Un tel polymère d'aluminosilicate peut être caractérisé en ce qu'il présente un spectre Raman comprenant dans la zone spectrale 200-600  $\text{cm}^{-1}$  une bande large située à  $250 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ , une bande large et intense située à  $359 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ , un épaulement situé à  $407 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ , et une bande large située à  $501 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ , le spectre Raman étant réalisé sur le polymère d'aluminosilicate obtenu après l'étape b) et avant l'étape c) et lyophilisé.

Selon la présente invention, la couche réceptrice d'encre comprend également des charges inorganiques. Dans un mode de réalisation, lesdites charges inorganiques sont à base d'oxyde métallique ou d'hydroxyde métallique. De préférence, les charges inorganiques sont à base d'alumine, de silice, de titane, de zirconium, ou de leurs mélanges. D'une manière préférée, les charges inorganiques sont choisies parmi le groupe comprenant les boehmites, les aluminas calcinées, les silices colloïdales, les silices calcinées, les silicates de calcium, les silicates de magnésium, les zéolites, le kaolin, la bentonite, le dioxyde de silicium, et le dioxyde de titane. Selon un autre mode de réalisation, les charges inorganiques sont à base de carbonates de calcium, ou de carbonates de baryum.

Il est connu de l'homme du métier que de telles charges inorganiques, utilisées en tant qu'agent receveur dans les couches réceptrices d'encre, ne permettent d'obtenir ni la stabilité d'image ni la brillance recherchées pour les matériaux destinés à l'impression par jet d'encre.

La quantité de charges inorganiques est choisie de manière à ce que l'ajout desdites charges inorganiques dans la couche réceptrice d'encre permette de diminuer la quantité de polymère d'aluminosilicate utilisée, tout en gardant les propriétés de stabilité d'image et de brillance obtenues par ce polymère d'aluminosilicate lorsqu'il est utilisé seul. La quantité de polymère

d'aluminosilicate utile dans la présente invention, à l'état sec, est comprise entre 5% et 80% en poids par rapport à la masse totale inorganiques sèche, représentée par la masse sèche du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention et des charges inorganiques. D'une manière préférée, la quantité de polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention à l'état sec est comprise entre 5% et 50% en poids par rapport à la masse totale inorganiques sèche. D'une manière encore plus préférée, la quantité de polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention à l'état sec est comprise entre 5% et 20% en poids par rapport à la masse totale inorganiques sèche.

Dans la couche réceptrice d'encre, la masse totale inorganique (polymère d'aluminosilicate et charges inorganiques) sèche est comprise entre 5 et 95% du poids total de la couche réceptrice d'encre à l'état sec. De préférence, la masse totale inorganique sèche est comprise entre 85 et 95% du poids total de la couche réceptrice sèche.

La présente invention concerne également la composition destinée à être enduite sur le support pour constituer la couche réceptrice d'encre du matériau décrit ci-dessus. Pour réaliser cette composition, le liant hydrosoluble est dilué dans de l'eau pour ajuster sa viscosité et faciliter son enduction. De préférence, on utilise le polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention et les charges inorganiques sous forme d'une solution aqueuse. De préférence, le polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention et les charges inorganiques sont tout d'abord mélangés ensemble puis on ajoute le liant hydrosoluble. La composition se présente alors sous la forme d'une solution aqueuse ou d'une dispersion contenant tous les composants nécessaires.

La composition peut comprendre également un agent tensioactif pour améliorer ses propriétés d'enduction. La composition peut être couchée sur le support selon n'importe quel procédé d'enduction approprié, tel que l'enduction à lame, au couteau, ou au rideau. La composition est appliquée avec une épaisseur comprise approximativement entre 100 et 200  $\mu\text{m}$  à l'état humide. La composition formant la couche réceptrice d'encre peut être appliquée sur les deux faces du

support. Il est également possible de prévoir au dos du support revêtu de la couche réceptrice d'encre, une couche antistatique ou anti enroulement.

Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre selon l'invention peut comprendre, en plus de la couche réceptrice d'encre décrite ci-dessus, d'autres couches ayant une autre fonction, disposées au-dessus ou au-dessous de ladite couche réceptrice d'encre. La couche réceptrice d'encre ainsi que les autres couches peuvent comprendre tous les autres additifs connus de l'homme du métier pour améliorer les propriétés de l'image obtenue, tels que des absorbeurs de rayons UV, des azurants optiques, des antioxydants, des plastifiants, etc...

La couche réceptrice d'encre utile dans la présente invention présente une épaisseur comprise généralement entre 5  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$  à l'état sec. Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre comprenant une telle couche réceptrice d'encre présente une tenue des couleurs dans le temps ainsi qu'un aspect brillant améliorés. Il peut être utilisé pour tout type d'imprimante à jet d'encre ainsi que pour toutes les encres développées pour cette technologie.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

#### 1) Préparation du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention

A 100 l d'eau osmosée on ajoute 4,53 moles d' $\text{AlCl}_3$ , 6 $\text{H}_2\text{O}$ , puis 2,52 moles d'orthosilicate de tétraéthyle. On agite ce mélange et on le fait circuler simultanément au travers d'un lit formé de 1 kg de billes de verre de 2 mm de diamètre au moyen d'une pompe ayant un débit de 8 l/min. L'opération de préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié dure 120 minutes. Ensuite, selon l'étape a) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate utilisé dans la présente invention, on ajoute au précurseur 10,5 moles de NaOH 3M en deux heures. Le milieu réactionnel se trouble. Selon l'étape b) du procédé de préparation, on agite le mélange pendant 18 heures. Le milieu devient limpide. On arrête la circulation sur le lit de billes de verres. Puis, selon

l'étape d) du procédé de préparation, on rajoute 3,09 moles de NaOH 3M en 10 minutes. La concentration en aluminium est égale à  $4,4 \times 10^{-2}$  mol/l, le rapport molaire Al/Si est égal à 1,8 et le rapport alcali/Al est égal à 3. On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention sous forme de suspension. L'étape c) du procédé de préparation consiste à laisser sédimenter la suspension de polymère pendant 24 heures, puis à écarter le surnageant pour récupérer le sédiment. Puis on ajoute à ce sédiment 166 g de HCl 37%, préalablement dilué 10 fois, pour obtenir une dispersion du polymère d'aluminosilicate. La dispersion est ensuite diafiltrée sur une membrane de nanofiltration NF 2540 de Filmtec (surface de 6 m<sup>2</sup>) pour éliminer les sels de sodium jusqu'à obtenir un taux Al/Na supérieur à 100. Puis, on concentre le rétentat issu de la diafiltration par nanofiltration jusqu'à obtenir un gel contenant environ 20% en poids de polymère d'aluminosilicate utilisé dans la présente invention. Le gel obtenu est lyophilisé (20mT, -50°C) jusqu'à obtenir un solide de masse constante. Le polymère d'aluminosilicate se présente alors sous forme de poudre.

## **2) Préparation des compositions destinées à être couchées sur un support pour constituer une couche réceptrice d'encre**

On utilise comme liant hydrosoluble de l'alcool polyvinylique (Gohsenol™ GH23 commercialisé par Nippon Gohsei) dilué à 9% dans de l'eau osmosée.

La poudre du polymères d'aluminosilicate préparée selon l'exemple 1 est utilisée pour préparer une solution du polymère d'aluminosilicate utile dans la présente invention à 16,66% dans de l'eau désionisée.

Les charges inorganiques utilisées sont définies dans le tableau I ci-dessous:



Tableau I

Charge inorganique	Marque	Fournisseur
Alumine calcinée	CAB-O-SPERSE® PG003	Cabot Corporation
Boehmite	Disperal™ HP 14/2	Sasol Corporation
Silice colloïdale	Ludox™ PGE	Grace Corporation

Les charges inorganiques se présentant sous la forme de poudre sont au préalable mises en suspension selon la procédure du fournisseur.

- 5            Toutes les compositions sont obtenues en mélangeant:
- 13,6 g de matière inorganique sèche (polymère d'aluminosilicate et charges inorganiques)
- 18,1 g d'alcool polyvinylique dans une solution à 9%
- Eau pour 100g

- 10           On réalise tout d'abord différents mélanges du polymère d'aluminosilicate et de charges inorganiques comprenant de 0 à 100% de polymère d'aluminosilicate en poids par rapport à la masse totale inorganique sèche, dans un flacon en verre comprenant 5 billes de verre de 10 mm de diamètre pour 50 g de mélange. Le mélange est agité pendant 2 heures par un agitateur rouleuse. Puis on
- 15           ajoute l'alcool polyvinylique et on agite pendant 1 nuit par un agitateur rouleuse.

### 3) Préparation des matériaux destinés à la formation d'images par impression par jet d'encre

- Pour cela, on place sur un enducteur un support du type Resin
- 20           Coated Paper enduit au préalable d'une très mince couche de gélatine et maintenu sur l'enducteur par dépression. On enduit ce support d'une composition telle que préparée selon le paragraphe 2 au moyen d'un filmographe de 125 µm d'épaisseur. Puis, on laisse sécher à l'air ambiant (21°C) pour obtenir un couchage sec d'environ 10g/m².

- 25           Les matériaux obtenus correspondent aux exemples indiqués dans le tableau II ci-dessous en précisant la charge inorganique ajoutée au polymère

d'aluminosilicate utilisé dans la couche réceptrice d'encre, et le rapport pondéral polymère d'aluminosilicate/charge inorganique:

**Tableau II**

Matériau	Charge inorganique ajoutée dans la couche réceptrice d'encre	Rapport pondéral aluminosilicate/charge inorganique
Ex 1 (comp.)	Alumine calcinée CAB-O-SPERSE® PG003	0/100
Ex 2 (inv.)	Alumine calcinée CAB-O-SPERSE® PG003	20/80
Ex 3 (inv.)	Alumine calcinée CAB-O-SPERSE® PG003	50/50
Ex 4 (inv.)	Alumine calcinée CAB-O-SPERSE® PG003	80/20
Ex 5 (comp.)	-	100/0
Ex 6 (comp.)	Boehmite (Disperal™ HP 14/2)	0/100
Ex 7 (inv.)	Boehmite (Disperal™ HP 14/2)	20/80
Ex 8 (inv.)	Boehmite (Disperal™ HP 14/2)	50/50
Ex 9 (inv.)	Boehmite (Disperal™ HP 14/2)	80/20
Ex 10 (comp.)	Silice colloïdale Ludox™ PGE	0/100
Ex 11 (inv.)	Silice colloïdale Ludox™ PGE	5/95
Ex 12 (inv.)	Silice colloïdale Ludox™ PGE	12.5/87.5
Ex 13 (inv.)	Silice colloïdale Ludox™ PGE	20/80

5

#### 4) Evaluation de la tenue des couleurs au cours du temps et mesure de la brillance

Pour évaluer la tenue des couleurs au cours du temps, on réalise pour chaque matériau obtenu un test d'altération des couleurs par exposition à l'ozone. Pour cela, on imprime, sur chaque matériau, des mires composées de trois couleurs, jaune, cyan et magenta en utilisant une imprimante KODAK PPM 200 et l'encre associée. Les mires sont analysées au moyen d'un spectrophotomètre GretagMacbeth™ Spectrolino qui mesure l'intensité des différentes couleurs. Puis les matériaux sont placés au noir dans une pièce à atmosphère contrôlée en ozone

10

(60 ppb) pendant 3 semaines. Chaque semaine, on suit à l'aide du spectrophotomètre l'éventuelle dégradation de la densité des couleurs.

On mesure la brillance pour différents matériaux obtenus à l'aide d'un appareil Picogloss 560 (géométrie de 60°) commercialisé par Erichsen.

5                    La figure 1 représente le pourcentage de perte de densité observé pour la densité originale égale à 0,5 pour les trois couleurs de la mire au bout de trois semaines pour les exemples 1 à 5. Les lettres C, M et Y représentent respectivement les couleurs cyan, magenta et jaune.

10                    On remarque que les matériaux selon l'invention (Ex. 2 à 4) présentent une tenue des couleurs dans le temps supérieure à celle du matériau ne contenant que des charges inorganiques. En particulier, la couleur magenta est beaucoup plus dégradée dans le cas de l'exemple comparatif 1 que pour les matériaux selon l'invention.

15                    La figure 2 représente la brillance ainsi que le pourcentage de perte de densité observé pour la densité originale égale à 0,5 pour les trois couleurs de la mire au bout de trois semaines pour les exemples 5, 6 à 9. Là encore, la figure 2 montre clairement que les matériaux selon l'invention (Ex 7 à 9) présentent une très bonne tenue des couleurs par rapport au matériau ne contenant que des charges inorganiques (Ex 6) et sont quasiment stables pour toutes les couleurs. La  
20                    brillance des matériaux selon l'invention est également supérieure à celle du matériau ne contenant que des charges inorganiques. En particulier, les matériaux selon les exemples 8 et 9, bien qu'ils comprennent une quantité de polymère d'aluminosilicate inférieure au matériau de l'exemple 5, permettent d'obtenir une  
25                    brillance et une stabilité des couleurs similaires à celles du matériau ne contenant que le polymère d'aluminosilicate. L'ajout de boehmite permet de diminuer la quantité de polymère d'aluminosilicate utile dans l'invention tout en conservant les propriétés de stabilité d'image et de brillance obtenues par ce polymère d'aluminosilicate lorsqu'il est utilisé seul.

30                    La figure 3 représente la brillance ainsi que le pourcentage de perte de densité observé pour la densité originale égale à 0,5 pour les trois couleurs de la mire au bout de trois semaines pour les exemples 5, 10 à 13. Là encore, la figure 3

montre clairement que les matériaux selon l'invention (Ex 11 à 13) présentent une meilleure tenue des couleurs que le matériau ne contenant que des charges inorganiques (Ex 10). La brillance des matériaux selon l'invention est également supérieure à celle du matériau ne contenant que des charges inorganiques. En particulier, les matériaux selon les exemples 12 et 13, bien qu'ils comprennent une quantité de polymère d'aluminosilicate inférieure au matériau de l'exemple 5, permettent d'obtenir une brillance et une stabilité des couleurs similaires à celles du matériau ne contenant que le polymère d'aluminosilicate. L'ajout de silice colloïdale permet de diminuer la quantité de polymère d'aluminosilicate utile dans l'invention tout en conservant les propriétés de stabilité d'image et de brillance obtenues par ce polymère d'aluminosilicate lorsqu'il est utilisé seul.

## REVENDICATIONS

- 1 - Matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre, comprenant un support et au moins une couche réceptrice d'encre comprenant au moins un liant hydrosoluble et au moins un polymère d'aluminosilicate susceptible d'être obtenu selon un procédé de préparation qui comprend les étapes suivantes:
- a) on traite un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, avec un alcali aqueux, en présence de groupes silanol, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6 et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3;
  - b) on agite le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate; et
  - c) on élimine du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b),
- caractérisé en ce que la couche réceptrice d'encre comprend également des charges inorganiques.
- 2 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que les charges inorganiques sont à base d'oxyde métallique ou d'hydroxyde métallique.
- 3 - Matériau selon la revendication 2, caractérisé en ce que les charges inorganiques sont à base d'alumine, de silice, de titane, de zirconium, ou de leurs mélanges.
- 4 - Matériau selon la revendication 3, caractérisé en ce que les charges inorganiques sont choisies parmi le groupe comprenant les boehmites, les

alumine calcinées, les silices colloïdales, les silices calcinées, les silicates de calcium, les silicates de magnésium, les zéolites, le kaolin, la bentonite, le dioxyde de silicium, et le dioxyde de titane.

- 5 5 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que les charges inorganiques sont à base de carbonates de calcium, ou de carbonates de baryum.
- 10 6 - Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche réceptrice d'encre comprend une quantité de polymère d'aluminosilicate à l'état sec comprise entre 5% et 20% en poids par rapport à la masse totale inorganique sèche.
- 15 7 - Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans la couche réceptrice d'encre la masse totale inorganique sèche est comprise entre 5 et 95% du poids total de la couche réceptrice sèche.
- 20 8 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcali de l'étape a) pour préparer le polymère d'aluminosilicate est choisi parmi le groupe comprenant l'hydroxyde de sodium, de potassium, et de lithium.
- 25 9 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en aluminium utilisé pour préparer le polymère d'aluminosilicate est maintenue entre  $1,5 \times 10^{-2}$  et 0,3 mol/l.
- 10 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit rapport molaire alcali/Al pour préparer le polymère d'aluminosilicate est sensiblement égal à 3.
- 30 11 - Matériau selon la revendications 1, caractérisé en ce que le précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés

d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables est un produit résultant du mélange en milieu aqueux (i) d'un composé choisi dans le groupe constitué par les sels d'aluminium, les alcoxydes d'aluminium et les halogénoalcoxydes d'aluminium et (ii) d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les alcoxydes et les chloroalcoxydes de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables.

12 - Matériau selon la revendication 11, caractérisé en ce que ledit précurseur mixte d'aluminium et de silicium est le produit résultant du mélange (i) d'un halogénure d'aluminium et (ii) d'un alcoxyde de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables.

13 - Matériau selon la revendication 12, caractérisé en ce que ledit alcoxyde de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables est l'orthosilicate de tétraméthyle ou l'orthosilicate de tétraéthyle.

14 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liant hydrosoluble est la gélatine ou l'alcool polyvinylique.

15 - Composition de couchage pour constituer la couche réceptrice d'encre du matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables est un produit résultant du mélange en milieu aqueux (i) d'un composé choisi dans le groupe constitué par les sels d'aluminium, les alcoxydes d'aluminium et les halogénoalcoxydes d'aluminium et (ii) d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les alcoxydes et les chloroalcoxydes de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables.

12 - Matériau selon la revendication 11, caractérisé en ce que ledit précurseur mixte d'aluminium et de silicium est le produit résultant du mélange (i) d'un halogénure d'aluminium et (ii) d'un alcoxyde de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables.

13 - Matériau selon la revendication 12, caractérisé en ce que ledit alcoxyde de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables est l'orthosilicate de tétraméthyle ou l'orthosilicate de tétraéthyle.

14 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liant hydrosoluble est la gélatine ou l'alcool polyvinylique.



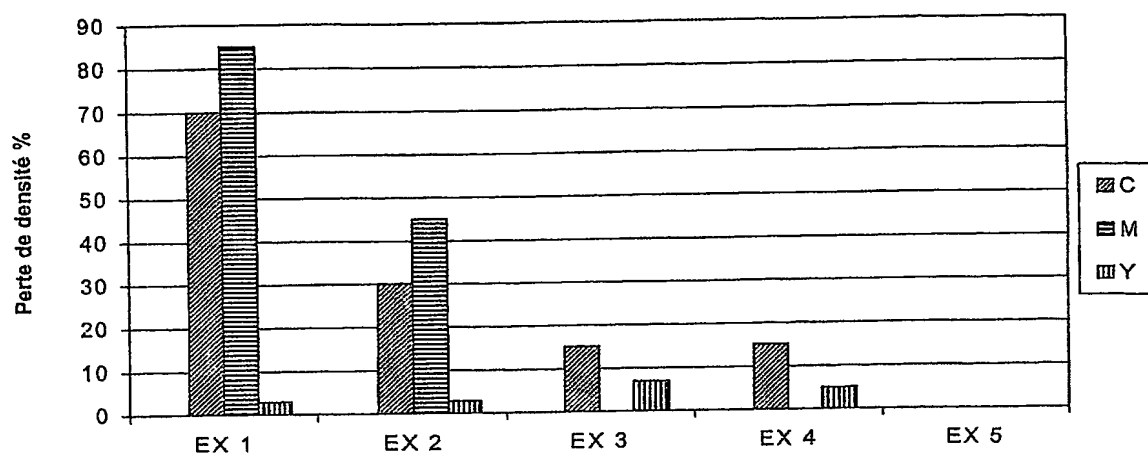


FIG. 1

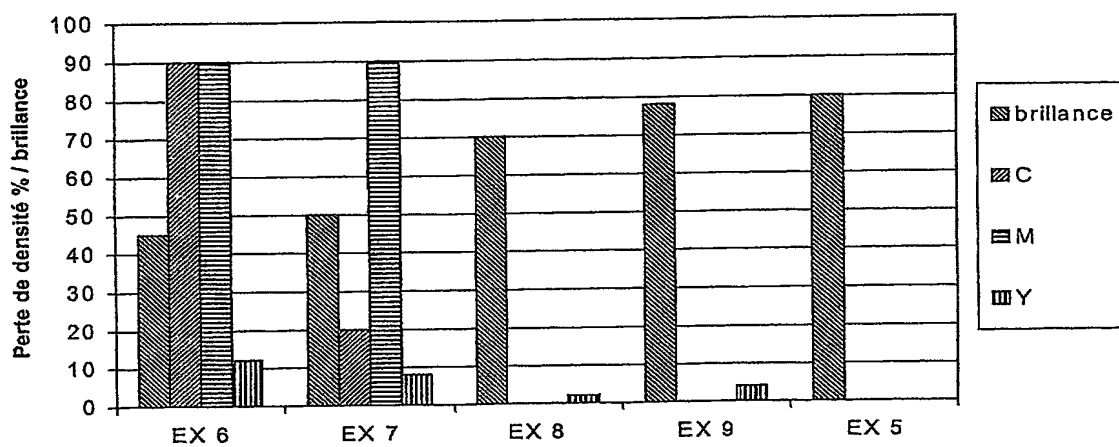


FIG. 2

2/2

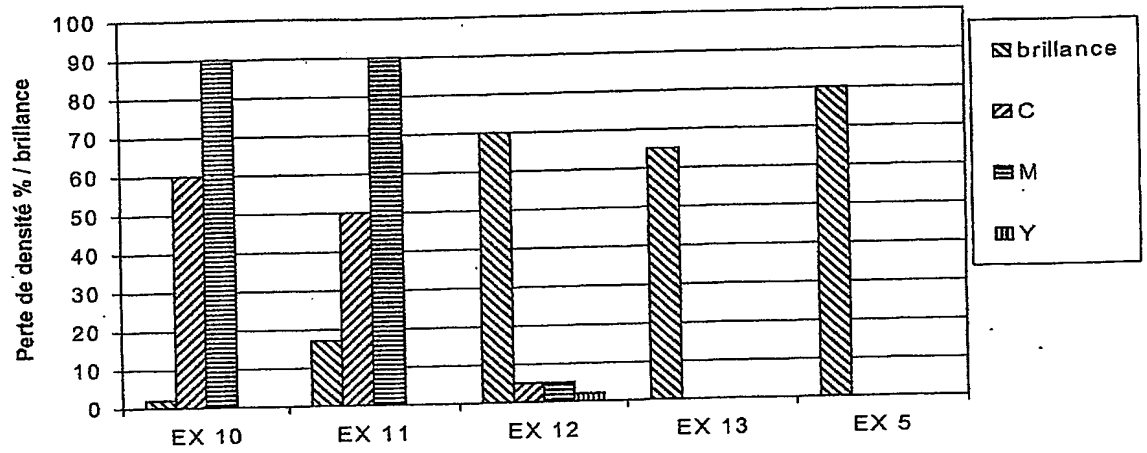


FIG. 3

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

OB 113 @ W / 270601

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		85717
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		02 08847
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)		
MATERIAU DESTINE A LA FORMATION D'IMAGES PAR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>		
EASTMAN KODAK COMPANY		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<input checked="" type="checkbox"/> 1	Nom	FRIOUR
	Prénoms	Gérard, Amédé, Désiré
Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle
	Code postal et ville	17 111 012 CHALON-SUR-SAONE Cédex
Société d'appartenance (facultatif)		KODAK INDUSTRIE
<input checked="" type="checkbox"/> 2	Nom	PONCELET
	Prénoms	Olivier, Jean, Christian
Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle
	Code postal et ville	17 111 012 CHALON-SUR-SAONE Cédex
Société d'appartenance (facultatif)		KODAK INDUSTRIE
<input checked="" type="checkbox"/> 3	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	1 1 1 1 1
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		
Chalon, le 18 juillet 2003 Anne-Claire HONORE - Mandataire		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

6200

PCT/EP2004/007184

